



PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 257 379 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) A 01 N 37/34
A 01 N 37/02
A 01 N 43/70

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPA 01 N / 255 639 8 (22) 13.10.83 (44) 15.06.88

(71) Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow, Stahnsdorfer Damm 81, Kleinmachnow, 1532, DD
 (72) Bergmann, Harry, Dr.; Lyr, Horst, Prof. Dr.; Radzuhn, Brigitte, Dr. Dipl.-Biol.; Zanke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Kramer, Wilfried, Prof. Dr. Dipl.-Landw.; Steinke, Walter, Dr. Dipl.-Chem.; Wolter, Gerhard, Dr. Dipl.-Landw.; Schluckwerder, Helga; Lezius, Waldemar; Ende, Frank, Dipl.-Biol.; Sieberhein, Klaus, Dipl.-Agr.; Wildgrube, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Mittel zur Abtötung von Pflanzen und Pflanzenteilen

(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Abtötung von Pflanzen oder Pflanzenteilen und zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, die besonders zur Sikkation von Kartoffelkraut, Körnerleguminosen und Raps geeignet sind. Die Aufgabe besteht darin, vorteilhafte Kombinationen an sich bekannter herbizider Wirkstoffe für den Einsatz in modernen agrotechnischen Verfahren aufzufinden, die keine Schädigung der Nachfolgekulturen hervorrufen und die Infektion der Kartoffelknollen mit Phytophthora infestans vermindern. Erfundungsgemäß werden dazu Kombinationen 3,5-dihalogenierter 4-Hydroxybenzonitrile mit monohalogenierten Essigsäuren oder 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphorsäuredibutylester oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin oder Natriumchlorat und Ammoniumperoxydisulfat verwendet.

Erfindungsanspruch:

1. Mittel zur Abtötung von Pflanzen und Pflanzenteilen, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen eine Kombination von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (II) mit
 - (A) Monochloressigsäure (III) oder Moniodessigsäure (IV)
oder
 - (B) 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V)
oder
 - (C) 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI)
oder
 - (D) 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII)
oder
 - (E) Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) enthalten.
2. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sich in den Kombinationen das Masseverhältnis der halogenierten Hydroxybenzonitrile (I; II) und der Wirkstoffe III, IV, V, VI und VII, VIII und IX in den Grenzen von
 - (A) 1:2 bis 1:50
 - (B) 1:1 bis 1:10
 - (C) 1:1 bis 1:20
 - (D) 10:10:1 bis 1:20:10
 - (E) 5:20:10 bis 1:20:10bewegen.
3. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Sikkation von Kartoffeln, Körnerleguminosen und Raps sowie zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses zur Anwendung kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft synergistisch wirksame Kombinationen an sich bekannter herbizider Wirkstoffe zur Sikkation sowie zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der chemischen Vorerntetrocknung von Kulturpflanzenbeständen kommt im Rahmen der Anwendung moderner agrochemischer Produktionsverfahren große Bedeutung zu. Im Kartoffelanbau soll über die Abtötung und Eintrocknung des Kartoffelkrautes hinaus auch eine Infektion der Kartoffelknollen mit Phytophthora infestans weitgehend verhindert werden. Beim Anbau von Samenträgerbeständen soll vor allem unter feuchten Klimabedingungen eine Abtrocknung und gleichmäßige Abreife erreicht werden, damit der hohe Energieaufwand zur Nachtrocknung reduziert und der Einsatz moderner Erntetechnik ermöglicht werden kann.

Gebräuchliche Handelspräparate zur Sikkation enthalten z. B. Natriumchlorat, Dinitro-o-kresol, 1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridyliumbromid oder 1-Butylamino-cyclohexan-phosphonsäuredibutylester als Wirkstoff; diese Präparate weisen jedoch beim Einsatz in den praxisüblichen Mengen spezifische Nachteile auf; zu hohe Allgemeinotoxizität, zu hohe Persistenz, Knollenschäden, allgemein unbefriedigender Wirkungsgrad.

Halogenierte Hydroxybenzonitrile (3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril und 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril) sind gebräuchliche Herbicide (DD 33344, DD 42052), ebenso Monohalogenierte Essigsäuren (US 2622976).

2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (DT 1011904) wird bisher in Tankmischungen mit Natriumchlorat als Sikkationsmittel eingesetzt, 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol ist als Bakterizid und als Fungizid beschrieben (DD 131746).

Bekannt ist auch die sikkierende Wirkung von Salzen der Peroxydischwefelsäure (US 3520673). Alle diese Mittel erreichen jedoch in ihrem Wirkungsgrad als Sikkationsmittel kein befriedigendes Ergebnis.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung verbesserter Sikkationsmittel für den Einsatz in modernen agrochemischen Produktionsverfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, vorteilhafte Mischungen zur Abtötung von Pflanzen und Pflanzenteilen auf der Grundlage an sich bekannter herbizider Wirkstoffe zu finden, die sich durch höhere Wirksamkeit, verminderte Toxizität und eine verringerte Anfälligkeit der Knollen gegenüber Phytophthora infestans auszeichnen.

Es wurde gefunden, daß Kombinationen von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (II) mit

(A) Monochloressigsäure (III) oder Moniodessigsäure (IV) oder

(B) 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) oder

(C) 1-Butylamino-cyclohexan-phosphonsäuredibutylester (VI) oder

(D) 1-Butylamino-cyclohexan-phosphonsäuredibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) oder

(E) Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX)

als Wirkstoffgemische eine wesentlich bessere Wirkung zur Abtötung von Pflanzen oder Pflanzenteilen besitzen als die erwartete additive Aktivität der Einzelkomponenten. Überraschenderweise erwies sich das Wirkstoffgemisch (D) als deutlich wirksamer als die Kombination (C) und als die additive Wirkung der Verbindungen (I) bzw. (II) + (VI) + (VII). Die Aufwandmenge dieser Mittel kann infolge der synergistischen Wirkungssteigerung deutlich herabgesetzt werden, so daß Schäden an den Nachfolgekulturen vermieden werden. Eine weitere Vorteilswirkung der erfundungsgemäßen Kombinationen besteht in ihrem Vermögen, die Infektion der Knollen mit Phytophthora infestans zu vermindern.

Die vorgeschlagenen Kombinationen eignen sich besonders zur Abtötung von Kartoffelkraut, zur Sikkation von Körnerleguminosen und Raps sowie zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

In den Kombinationen kann sich das Masseverhältnis der halogenierten Hydroxybenzonitrile (I, II) und der anderen Wirkstoffe (III, IV, V, VI, VII, VIII und IX) in den Grenzen von

- (A) 1:2 bis 1:50
- (B) 1:1 bis 1:10
- (C) 1:1 bis 1:20
- (D) 10:10:1 bis 1:20:10
- (E) 5:20:10 bis 1:20:20

bewegen.

Von den erfundungsgemäßen Wirkstoffkombinationen lassen sich in bekannter Weise Formulierungen herstellen. Dazu werden sie mit gebräuchlichen Hilfs- und Trägerstoffen gelöst oder dispergiert oder mit festen Trägermaterialien gemischt oder nach anderen bekannten Verfahren formuliert. Die Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 5 und 90% Massegehalt an Wirkstoffen. Sie können als solche oder in durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen sowie in Tankmischungen verwendet werden. Die Applikation erfolgt in bekannter Weise z. B. durch Gießen, Spritzen oder Sprühen.

Ausführungsbeispiele

Verwendet wurden Pflanzen, die auf Anzuchterde unter Zusatzbeleuchtung im Gewächshaus angezogen wurden. In Abhängigkeit von der Jahreszeit erfolgte bei der Kartoffel 2 bis 3wöchige Vorkeimung der Knollen in Torf. Nach Auflauf der Pflanzen wurde mit 50 ml 0,2%iger Wopil-Lösung je Topf gedüngt und zusätzlich mit Hg-Hochdrucklampen beleuchtet. Pro Variante wurden 4 Töpfe mit Pflanzen im gleichen Entwicklungsstadium verwendet.

Die Applikation der Mittel erfolgte durch tropfnasses Besprühen der Pflanzen mit der jeweiligen Wirkstofflösung, dabei wurde der Boden zur Vermeidung des Eindringens von Mitteln abgedeckt.

Die Bonitur erfolgte nach 1, 3, 7 und 10 Tagen, in den Beispielen ist jeweils die Endbonitur dargestellt. Die Bonitur wurde hinsichtlich abgestorbener Pflanzenteile in Prozent ausgeführt, getrennt nach Blatt und Stengel.

Freilandparzellenversuche wurden mit Solanum tuberosum, Sorte Karpina durchgeführt. Pro geprüfter Variante wurden 4 x 10 m² dichter Pflanzenbestand behandelt. Die Wirkstoffapplikation erfolgte durch Besprühen mittels einer Rückenspritze. Die Brühe-Aufwandmenge betrug 60 ml/m². Die Bonitur der Wirkung erfolgte nach 4, 14 und 21 Tagen, wobei der Grad der Abtötung der Pflanzen in % getrennt nach Blatt und Stengel, bewertet wurde. In den Beispielen ist jeweils die Endbonitur dargestellt.

Die Berechnung des synergistischen Effektes erfolgte nach COLBY:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100} \text{ bzw. } E = X + Y + Z - \frac{(X \cdot Y) + (X \cdot Z) + (Y \cdot Z)}{100} + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000}$$

Die Bestimmung der Residualwirkung der Wirkstoffgemische erfolgte mit Sommerweizen unter Gewächshausbedingungen bei gleichmäßiger Bewässerung. Pro Variante wurden 4 x 50 Körner in monatlichen Abständen in Pflanzschalen in einer Mischung von 70% Anzuchterde und 30% Sand ausgesät. Vor der ersten Aussaat wurde der Boden mit der in den Beispielen angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach 36 Tagen erfolgte die Bonitur hinsichtlich geschädigter Pflanzenteile (Noten von 1 bis 10), wobei die Note 10 100% abgestorbener Pflanzenteile bedeutet.

Die Wirkung der vorgeschlagenen Wirkstoffkombinationen gegenüber Phytophthora infestans wurde im Laborversuch ermittelt. 40 Würfel aus Kartoffelknollengewebe (Solanum tuberosum), Sorte Astilla (Kantenlänge 1,5cm) pro Variante wurden mit einer Zoosporesuspension von Phytophthora infestans infiziert und nach 24h in eine Lösung der vorgeschlagenen Wirkstoffkombinationen getaut. Die Kontrolle wurde mit Wasser behandelt und die Kartoffelgewebewürfel in einer feuchten Kammer bei 17°C gehalten.

Die Bonitur erfolgte 10 Tage nach der Infektion:

Zahl der infizierten Seiten

Infektionsgrad nach folgendem Boniturschema:

- 0 kein Befall
- 1 schwacher Befall
- 2 starker Befall bis 30%
- 3 starker Befall bis 50%
- 4 starker Befall bis 80%
- 5 starker Befall bis 100%
- 6 Wachstumsstimulierung

Beispiel 1

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (II) mit

Monochloressigsäure (III) oder Monoiodessigsäure (IV) an Solanum tuberosum im Ganzpflanzentest.

Bewertung 10 Tage nach Wirkstoffapplikation

	I	II	III	Sikkative Wirkung in %				synergistischer Effektn. COLBY
				IV	I + III	I + IV	II + III	
Konz. (%)	0,5			0,5				
Blatt	22				100	100		—
Stengel	2				25	48		21,5
Konz. (%)	0,1			0,8				
Blatt	22				100	100		—
Stengel	2				66	89		22,32
Konz. (%)	0,05			1,5				
Blatt	55				100	100		—
Stengel	2				49	92		41,98
Konz. (%)	0,5			1,5				
Blatt	51				100	100		—
Stengel	5				38	84		42,9
Konz. (%)	0,1			1,5				
Blatt	50				100		100	—
Stengel	2				27		48	19,5
Konz. (%)	0,3			1,5				
Blatt	50				100		100	—
Stengel	25				27		70	24,7

Beispiel 2

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (II) mit 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) an Solanum tuberosum im Ganzpflanzentest.

Bewertung 10 Tage nach Wirkstoffapplikation

	I	II	V	Sikkative Wirkung in %			synergistischer Effektn. COLBY
				I + V	II + V		
Konz. (%)	0,1			0,8			
Blatt	35				52	100	31,20
Stengel	5				6	94	85,18
Konz. (%)	0,15			0,8			
Blatt	68				52	100	—
Stengel	3				6	100	91,18
Konz. (%)	0,5			0,5			
Blatt	51				55	100	—
Stengel	5				6	89	78,3
Konz. (%)	0,1			0,7			
Blatt	50				82		100
Stengel	2				10		92
Konz. (%)	0,3			0,7			
Blatt	50				82		80,2
Stengel	25				10		66,5

Beispiel 3

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (II) mit 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI) an Solanum tuberosum im Ganzpflanzentest
Bewertung 10 Tage nach Wirkstoffapplikation

	Sikkative Wirkung in %					synergistischer Effekt n. COLBY
	I	II	VI	I + VI	II + VI	
Konz. (%)	0,1		0,2			
Blatt	41		42	90		24,4
Stengel	2		4	23		17,1
Konz. (%)	0,3		0,2			
Blatt	74		42	100		—
Stengel	8		4	32		20,3
Konz. (%)	0,5		0,2			
Blatt	92		42	100		—
Stengel	25		4	45		17,0
Konz. (%)	0,7		0,32			
Blatt	100		54	100		—
Stengel	38		8	60		17,0
Konz. (%)	0,7		0,4			
Blatt	100		69	100		—
Stengel	38		12	85		39,6
Konz. (%)	0,1		0,32			
Blatt		50	54		100	—
Stengel		2	8		28	18,1
Konz. (%)	0,1		0,4			
Blatt		50	69		100	—
Stengel		2	12		30	16,2
Konz. (%)	0,3		0,32			
Blatt		68	54		100	—
Stengel		25	8		58	27,0
Konz. (%)	0,3		0,4			
Blatt		68	69		100	—
Stengel		25	12		72	38,0

Beispiel 4

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) mit 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) und 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI) an Solanum tuberosum Sorte Karpina im Freilandparzellenversuch

Bewertung 14 Tage nach Wirkstoffapplikation

	I	VI	Sikkative Wirkung in %					synergistischer Effekt nach COLBY
			VII	I + VI	I + VII	I + VI + VII	I + VI	
Konz. (%)	0,2	0,4	0,04					
Blatt	83	20	12	100	100	100	—	15,0
Stengel	30	2	2	52	75	100	14,5	43,6
Konz. (%)	0,1	0,28	0,04					
Blatt	18	12	12	45	57	80	17,2	29,2
Stengel	1	9	2	12	29	55	2,1	26,0

Beispiel 5

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) mit Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) an Solanum tuberosum Sorte Karpina im Freilandparzellenversuch
Bewertung 14 Tage nach Wirkstoffapplikation

	Sikkative Wirkung in %			synergistischer Effekt n. COLBY
	I	VIII	IX	I + VIII + IX
Konz. (%)	0,2	1,2	1,0	
Blatt	83	70	20	100
Stengel	30	35	8	94
Konz. (%)	0,1	1,2	1,0	
Blatt	18	70	20	100
Stengel	1	35	8	85
				40,8

Beispiel 6

Residualwirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (I) mit Monochloressigsäure (III) oder 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) oder Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) im Boden, beurteilt nach dem Grad der Schädigung der Blätter von Sommerweizen in %, 36 Tage nach der Aussaat

Wirkstoff bzw. Wirkstoffmischung	Schädigung der Blätter (Blattfläche in %) 36 Tage nach Aussaat Aussaat (in Wochen) nach Wirkstoffapplikation			
	1	5	9	13
Natriumchlorat (15,0)	24	10	40	28
I + III (3,0 + 9,0)	0	0	10	5
I + V (0,0 + 4,8)	0	1	15	2
I + VI (3,0 + 1,2)	0	3	0	0
I + VI + VII (0,6 + 4,8 + 0,6)	0	2	0	0
I + VIII + IX (1,2 + 7,2 + 6,0)	15	5	2	1

Beispiel 7

Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) mit Monochloressigsäure (III) oder 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) oder Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) auf die Infektion von Kartoffelwürfeln mit Phytophthora infestans (zum Vergleich wurde 1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridyliumdibromid in die Prüfungen einbezogen).

Bewertung 10 Tage nach der Infektion

Wirkstoff bzw. Wirkstoffgemisch-lösung (Konz. %)	Zahl der infizierten Seiten in % zur unbehandelten Kontrolle	Befallsgrad
Natriumchlorat (2,5)	91	3
1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridyliumdibromid (0,5)	68	3
I + III (0,7 + 0,8)	0	0
I + V (0,5 + 0,7)	35	3
I + VI (0,05 + 1,0)	4	1
I + VI (0,5 + 1,2)	12	1
I + VI + VII (0,1 + 0,8 + 0,1)	5	0
I + VIII + IX (0,2 + 1,2 + 1,0)	5	1

D.N. 022.03

Amendment

* I hereby certify that this correspondence is being deposited *
* with the United States Postal Service as first class mail in *
* an envelope addressed to: Commissioner for Patents, *
*
* Alexandria, VA 22313, on August 22, 2006 *
* (Date) *
* Gernard E. Litte *
* (Name of applicant, assignee, or Registered Representative) *
* 212/06 *
* (Signature) 8/22/06 *
* (Date) *
